

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
  - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
  - FADED TEXT
  - ILLEGIBLE TEXT
  - SKEWED/SLANTED IMAGES
  - COLORED PHOTOS
  - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- 
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

① BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift  
⑪ DE 3151891 A1

⑤ Int. Cl. 3:  
G01 N 27/12  
H 01 L 29/78

② Aktenzeichen: P 31 51 891.5  
② Anmeldetag: 30. 12. 81  
④ Offenlegungstag: 14. 7. 83

DE 3151891 A1

⑦1 Anmelder:  
Zimmer, Günter, Dr.rer. nat., 4600 Dortmund, DE

⑦2 Erfinder:  
Zimmer, Günter, Dr.rer.nat.; Dobos, Karoly, Dr.;  
Krey, Dieter, Dipl.-Phys., 4600 Dortmund, DE;  
Höfflinger, Bernd, Prof. Dr., 55343 Minnetonka, US

Behördeneigentum

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Halbleiter-Sensor für die Messung der Konzentration von Teilchen in Fluiden

Ein in MIS-Technologie gebildeter Halbleiter-Sensor für die Messung der Konzentration von Teilchen in Fluiden, der aus einer halbleitenden Schicht, einer isolierenden Schicht und einer elektrisch leitenden Schicht (Gitterelektrode) mit Öffnungen, durch die hindurch die Teilchen mit der isolierenden Schicht in Berührung kommen können, besteht, weist zwecks Behebung unerwünschter Querempfindlichkeit gegen  $H_2$  eine die Gitterelektrode passivierende Schutzschicht aus nicht katalytisch wirkendem und gasundurchlässigem Material mit Öffnungen dergestalt auf, daß die Teilchen nur in den Bereichen mit der isolierenden Schicht in Berührung kommen können, die nicht von der Schutzschicht und der Gitterelektrode bedeckt sind.  
(31 51 891)

DE 3151891 A1

Dr. Günter Zimmer  
Am Kornfeld 22  
4600 Dortmund 30

81/14944 Km

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Halbleiter-Sensor für die Messung der Konzentration von Teilchen in Fluiden, der, in MIS-Technologie, vorzugsweise als MISFET, gebildet, aus einer halbleitenden Schicht, einer isolierenden Schicht und einer elektrisch leitenden Schicht (Gitterelektrode) mit Öffnungen, durch die hindurch die Teilchen mit der isolierenden Schicht in Berührung kommen können, besteht und bei dem sich unter oder auf der Gitterelektrode eine die Empfindlichkeit für Teilchen bestimmter Art beeinflussende Schicht befindet, gekennzeichnet durch eine die Gitterelektrode (3) passivierende Schutzschicht (5,5') aus nicht katalytisch wirkendem und gas- undurchlässigem Material mit Öffnungen (6) dergestalt, daß die Teilchen nur in den Bereichen mit der isolierenden Schicht (2') in Berührung kommen können, die nicht von der Schutzschicht (5,5') und der Gitterelektrode (3) bedeckt sind.

2. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht (5) sich auf der Gitterelektrode (3) befindet.

3. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht (5) sich zwischen der Gitterelektrode (3) und der isolierenden Schicht (2') befindet.

4. Sensor nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ränder der Öffnungen (6) der Schutzschicht (5) durch Material der Gitterelektrode (3) überfangen wird.

5. Sensor nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Schutzschicht (5) bspw. aus einem der Metalle Al, Au oder Cu.

6. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht (5') unter der Gitterelektrode (3) unterhalb der isolierenden Schicht (2') sich befindet
7. Sensor nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht (5') unterhalb der isolierenden Schicht (2') als zur halbleitenden Schicht (1) entgegengesetzt dotierte Schicht in der halbleitenden Schicht (1) ausgeführt ist.
8. Sensor nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzeugung der Schutzschicht (5') durch Ionenimplantation selbstjustierend zu den Öffnungen (4) mit Hilfe der Abhebetechnik (lift off) erfolgt.
9. Sensor nach Anspruch 8 dadurch gekennzeichnet, daß je nach Dotierungstyp der halbleitenden Schicht (1) ein Element der 3. oder 5. Gruppe des periodischen Systems, vorzugsweise Bor, Phosphor oder Arsen, implantiert wird.
10. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Öffnungen (4,6) in der Schutzschicht (5) und in der Gitterelektrode (3) photolithografisch in einem Prozeßschritt zugleich durch Ätzen hergestellt sind.
11. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Öffnungen (4, 6) in der Schutzschicht (5) und in der Gitterelektrode (3) photolithografisch in einem Prozeßschritt zugleich in Abhebetechnik (lift off) hergestellt sind.
12. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Öffnungen (4, 6) in der Schutzschicht (5) und in der Gitterelektrode (3) in einem Prozeßschritt zugleich mittels Laserinterferometrie hergestellt sind.

### Halbleiter-Sensor für die Messung der Konzentration von Teilchen in Fluiden

Die Erfindung betrifft einen Halbleiter-Sensor für die Messung der Konzentration von Teilchen in Fluiden, der, in MIS-Technologie, vorzugsweise als MISFET, gebildet, aus einer halbleitenden Schicht, einer isolierenden Schicht und einer elektrisch leitenden Schicht (Gitterelektrode) mit Öffnungen, durch die hindurch die Teilchen mit der isolierenden Schicht in Berührung kommen können, besteht und bei dem sich unter oder auf der Gitterelektrode eine die Empfindlichkeit für Teilchen bestimmter Art beeinflussende Schicht befindet.

Bekannt ist eine Anordnung zum Nachweis von Ionen, Atomen und Molekülen in Gasen oder Lösungen unter Verwendung einer Halbleiterstruktur, die aus einer halbleitenden Schicht, einer isolierenden Schicht, die auch als in Sperrrichtung gepolter pn-Übergang in der halbleitenden Schicht enthalten sein kann, und einer elektrisch leitenden Schicht besteht und bei der die elektrisch leitende Schicht Öffnungen aufweist, derart, daß die nachzuweisenden Teilchen außer mit der elektrisch leitenden Schicht auch mit der isolierenden Schicht in Berührung kommen können. Bei dieser bekannten Anordnung soll unter oder auf der elektrisch leitenden Schicht eine geschlossene selektierende Schicht aufgebracht werden, um die Selektivität der Anordnung zu steigern. Als selektierende Schicht soll etwa ein Molekularsieb, ein organisches Polymer, eine ionenselektive Membran oder ein Lösungsmittel oder spezielle chemische Verbindungen enthaltendes organisches oder anorganisches Material dienen. In diese selektierende Schicht sollen nur bestimmte Teilchen eindringen und an der der halbleitenden Schicht zugewandten Seite der elektrisch leitenden Schicht absorbieren können. Vgl. die DE-OS 29 47 050.

Es ist bekannt, daß CO-Sensoren auf Halbleiterbasis an einer störenden, von der Zusammensetzung des jeweils zu untersuchenden Gasgemischs weitgehend unabhängigen sogenannten Querempfindlichkeit gegen  $H_2$

leiden. Diese unerwünschte  $H_2$ -Empfindlichkeit tritt insbesondere bei MIS-Anordnungen der in Rede stehenden Art störend in Erscheinung. Durch die Öffnungen in der elektrisch leitenden Schicht bzw. in der Gitterelektrode, durch die unterschiedliche Gase an die Metall-Isolator-Grenzschicht, d. h. in die Zone zwischen der Gitterelektrode und der isolierenden Schicht gelangen und dort die als Meßkriterium dienende Austrittsarbeit des Metalls verändern können, ist der Anwendungsbereich dieser Anordnungen zwar in erwünschter Weise auf andere Gase als  $H_2$  erweitert, aber diese Anordnungen sprechen immer auch auf  $H_2$  - bspw. bei der Untersuchung auf CO sowohl auf dieses als auch auf begleitende  $H_2$  - an.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die unerwünschte  $H_2$ -Empfindlichkeit der Sensoren auf MIS-Basis zu beheben. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine die Gitterelektrode passivierende Schutzschicht aus nicht katalytisch wirkendem und gasundurchlässigem Material mit Öffnungen dergestalt, daß die Teilchen nur in den Bereichen mit der isolierenden Schicht 2' in Berührung kommen können, die nicht von der Schutzschicht 5,5' und der Gitterelektrode 3. bedeckt sind.

Die Erfindung greift also nicht auf den der DE-OS 29 47 050 zu entnehmenden Gedanken zurück, zwecks Differenzierung zwischen den verschiedenen Bestandteilen eines Gasgemischs eine die Empfindlichkeit für Teilchen bestimmter Art beeinflussende, die Öffnungen in der Gitterelektrode überdeckende selektierende Schicht der oben genannten Art vorzusehen, sondern sie weist einen anderen Weg, der jenem Stand der Technik fremd ist und der sich davon grundlegend dadurch unterscheidet, daß die unerwünschte  $H_2$ -Empfindlichkeit durch eine die Öffnungen in der Gitterelektrode freigebende, passivierende Schicht verringert wird. Diese passivierende Schicht verhindert, daß  $H_2$  durch die geschlossenen Elektrodenbereiche außerhalb der Öffnungen der Gitterelektrode an die Metall-Isolator-Grenzschicht gelangen kann, und bewirkt, daß katalytische Reaktionen, die einen Einfluß auf das elektrische Verhalten der MIS-Sensoren haben, nur innerhalb der Öffnungen an den Metall-Isolator-Grenzflächen stattfinden können.

Die passivierende Schutzschicht kann auf der Gitterelektrode und/oder zwischen dieser und der isolierenden Schicht aufgebracht sein oder unterhalb der isolierenden Schicht liegen. Wenn die Schutzschicht zwischen der Gitterelektrode und der isolierenden Schicht vorgesehen wird, empfiehlt es sich besonders, die Ränder ihrer Öffnungen durch Material der Gitterelektrode zu überfangen. Als Material für die passivierende Schutzschicht kommen z.B. Al, Au oder Cu in Betracht. Die Schicht kann in mit der MIS-Technologie kompatiblen Prozeßschritten aufgebracht und mit Öffnungen versehen werden. Um Sensoren mit reproduzierbaren Daten zu erhalten, ist es besonders empfehlenswert, Gitterelektrode und Schutzschicht in einem fotolithografischen Prozeß zugleich mit Öffnungen zu versehen. Weitere Besonderheiten eines Halbleiter-Sensors gemäß der Erfindung sind den Patentansprüchen und der Beschreibung des Ausführungsbeispiels zu entnehmen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Figuren 1 bis 4 erläutert; von diesen zeigen

- Fig. 1: einen Schnitt durch einen bspw. als MISFET gebildeten Sensor gemäß der Erfindung, bei welchem sich die Schutzschicht auf der Gitterelektrode befindet;
- Fig. 2: einen Schnitt durch einen bspw. als MISFET gebildeten Sensor gemäß der Erfindung, bei dem sich die Schutzschicht unterhalb der isolierenden Schicht befindet;
- Fig. 3: den Ausschnitt eines Sensors mit Schutzschicht zwischen der Gitterelektrode und der isolierenden Schicht;
- Fig. 4: eine Gegenüberstellung von Meßergebnissen ohne und mit Schutzschicht in Form von Meßdiagrammen.

Der Sensor gemäß der rein schematischen Fig. 1 wird in der Folge der Prozeßschritte, die zu seiner Bildung geführt haben, beschrieben; soweit dabei auf "übliche" Maßnahmen Bezug genommen wird, sind die in der MIS-Technologie allgemein üblichen Maßnahmen gemeint.

Um zu dem als MISFET ausgebildeten Sensor gemäß der Fig. 1 zu gelangen sind in einem etwa 0,3 mm bis 0,5 mm dicken, n- oder p-dotierten Si-Plättchen 1, das in üblicher Weise mit einem isolierenden Material 2 abgedeckt und dann maskiert worden ist, durch

Eindiffusion die hoch dotierten Source- und Drainzonen S und D mit etwa 25  $\mu\text{m}$  Abstand voneinander und etwa 0,5 bis 1  $\mu\text{m}$  tief gebildet worden. In üblicher Weise ist sodann der Teil der isolierenden Schicht 2 zwischen S und D entfernt und durch eine etwa 40 bis 100 nm dicke definierte isolierende Schicht 2' aus dem gleichen isolierenden Material ersetzt worden, die S und D miteinander verbinden. Im wesentlichen auf die isolierende Schicht 2' sind sodann eine nach ihrer weiteren Bearbeitung als Gitterelektrode 3 des Sensors dienende Schicht aus elektrisch leitendem organischem oder anorganischem Material, vorzugsweise aus Pd oder einem Oxid, wie bspw.  $\text{SnO}_2$ , in einer Stärke von etwa 10 bis 20 nm und auf dieser die Schutzschicht 5, die bspw. aus Al besteht, mit einer Stärke von etwa 30 bis 100 nm aufgebracht worden. Auf der Schutzschicht 5 ist danach fotolithografisch ein Lochmuster maskiert worden, auf dessen Grundlage in einem anschließenden Ätzprozeß die übereinander liegenden, bis zur isolierenden Schicht 2' reichenden Öffnungen 4 der Gitterelektrode 3 und 6 der Schutzschicht 5 gebildet werden. Die Öffnungen 4 bzw. 6 sind im Abstand von etwa 5  $\mu\text{m}$  voneinander angeordnet und haben, kreisrunde Form vorausgesetzt, einen Durchmesser von etwa 1  $\mu\text{m}$ . Andere Formen der Öffnungen, wie sie sich bei anderen Herstellungsverfahren ergeben würden, sind möglich, und ihre Dimensionen können der Art der jeweils zu erfassenden Teilchen entsprechend variiert werden.

Außer dem als Beispiel genannten Ätzprozeß mit vorausgehender Maskierung bietet sich für die Herstellung der Öffnungen die unmittelbar zu ihrer Entstehung führende Bildung des Lochmusters durch Laserinterferometrie an. Ferner kann die Maskierung des Lochmusters auch vor dem Aufbringen der Schichten 3 und 5 unmittelbar auf der Schicht 2' erfolgen; die Öffnungen werden dann nach Bildung der Schichten 3 und 5 in Abhebetechnik (lift off) hergestellt. Der in Fig. 2 gezeigte Sensor unterscheidet sich von dem in Fig. 1 dadurch, daß die passivierende Schutzschicht 5' unterhalb des Isolators liegt. In der gezeigten Anordnung ist sie in das Silizium verlegt und als zum Substrat entgegengesetzt dotierte Schicht ausgebildet. Bis zur Ausbildung der isolierenden Schicht 2' sind die Prozeßschritte für beide Sensortypen gleich. Danach wird in den Sensor der Fig. 2 mittels Ionenimplantation selbstjustierend zu den Öffnungen 4 eine zum



Si-Plättchen entgegengesetzt dotierte Schicht eingebracht. Die Maskierung des Lochmusters während der Implantation erfolgt durch Fotolack von typisch 1  $\mu\text{m}$  Dicke. Vor Ablösen des Fotolacks wird die leitende Schicht 3 etwa 10 bis 20 nm dick auf die isolierende Schicht aufgebracht. Beim Ablösen des Fotolacks wird die leitende Schicht 3 in den Bereichen der gewünschten Öffnungen 4 abgehoben (Abhebetechnik), so daß deren Ränder selbstjustierend an die Schutzschicht 5' angrenzen.

Fig. 3 zeigt einen Ausschnitt eines Sensors, bei dem die Schutzschicht 5 sich anders als in Fig. 1 nicht auf der Gitterelektrode 3, sondern zwischen dieser und der Isolierschicht 2' befindet. Diese Anordnung empfiehlt sich insbesondere, wenn katalytische Reaktionen durch Unterdiffusion von Gasen an der der Schicht 2' zugewandten Oberfläche der Gitterelektrode 3 vermieden werden sollen. Die Ränder der Öffnungen 6 der Schutzschicht 5 sind hier durch Material der Gitterelektrode 3 überfangen.

Bei einer Schichtenfolge gemäß der Fig. 3 beträgt die Dicke der Schutzschicht 5 etwa 30 nm; die elektrisch leitende Schicht für die Gitterelektrode 3 ist dementsprechend stärker auszubilden.

Fig. 4 zeigt Meßdiagramme, die bei der Messung der CO-Konzentration in einem Gasgemisch mit CO und  $\text{H}_2$  erhalten wurden, wobei ein Sensor mit einer Gitterelektrode (Gate) aus Pd einmal ohne und einmal mit passivierender Schutzschicht gemäß der Erfindung eingesetzt wurde. Die Figur läßt die wesentliche Verbesserung der relativen Meßempfindlichkeit für CO bezogen auf den störenden Einfluß von  $\text{H}_2$  erkennen.

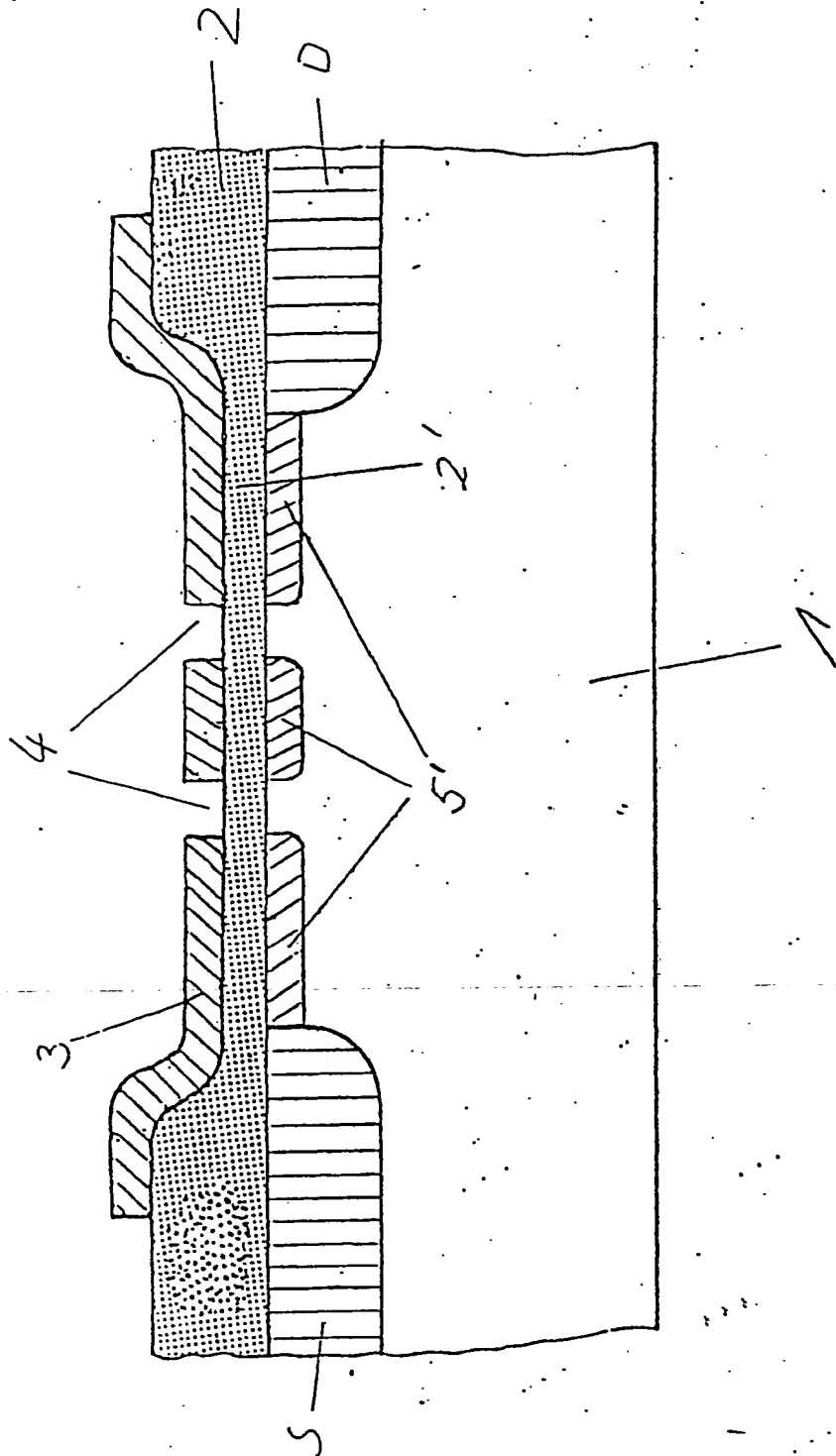


Fig. 2

9.

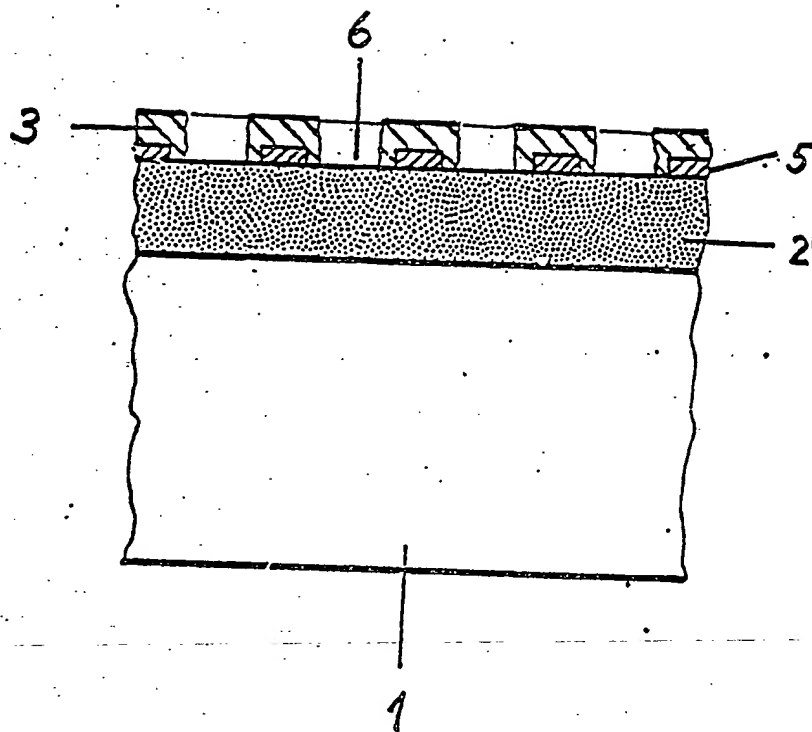


Fig. 3

-10-

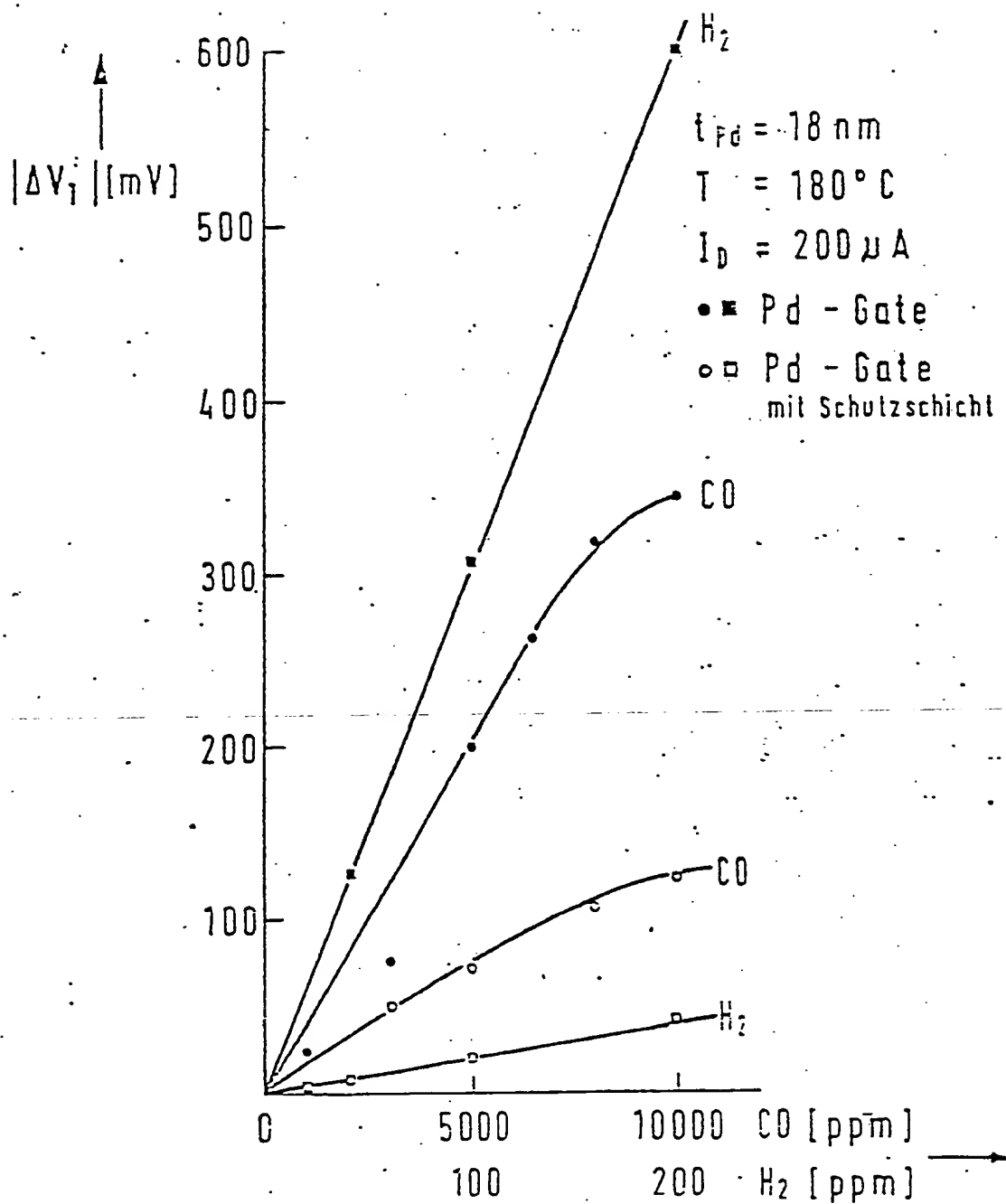


Fig. 4

Dr. Günter Zimmer  
Am Kornfeld 22  
4600 Dortmund 30

Nummer:  
Int. Cl.<sup>3</sup>:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

31 51 891  
G 01 N 27/12  
30. Dezember 1981  
14. Juli 1983

11

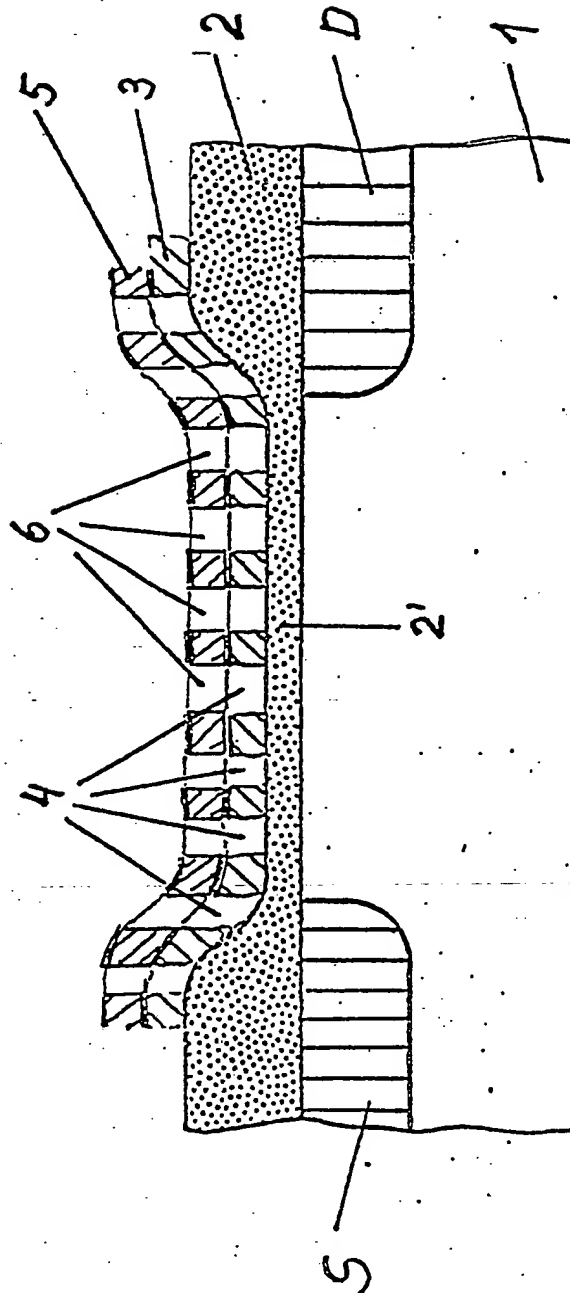


Fig. 1